

Japanese Patent Laid-open Publication

JP-A 3-291601

PHASE DIFFERENCE PLATE

Laid open to public: 20 December 1991
Appl. No. 2-093170
Filed: 10 April 1990
Applicant(s): Nippon Oil Co., Ltd. Et al.
Inventor(s): S. Iida et al.

See the patent abstract attached hereto.

Relation of claims 1 and 4 of the application to the document

The document discloses the sheet having the liquid crystal layer, the coating process and the rubbing process, but is silent on the removal of dust.

Relation of claims 10, 11 and 40 of the application to the document

The document is silent on the blow and suction of hot air.

Relation of claims 25, 26 and 41 of the application to the document

The document is silent on the removal of dust.

PHASE DIFFERENCE PLATE

Patent Number: JP3291601
Publication date: 1991-12-20
Inventor(s): IIDA SHIGEKI; others: 05
Applicant(s):: NIPPON OIL CO LTD; others: 01
Requested Patent: ☐ JP3291601
Application Number: JP19900093170 19900410
Priority Number(s):
IPC Classification: G02B5/30 ; C09K19/38 ; G02F1/13 ; G02F1/133 ; G02F1/1335
EC Classification:
Equivalents: JP2784680B2

Abstract

PURPOSE:To facilitate the manufacture and to use the phase difference plate as various optical elements by constituting it of a film consisting of a transparency substrate, an oriented film formed on the substrate, and a liquid crystal high polymer which is formed on the oriented film, subjected to nematic orientation in a liquid crystal state, and becomes a glass state at a liquid crystal transition point or below.

CONSTITUTION:The phase difference plate is constituted of a film consisting of a transparency substrate, an oriented film formed on the substrate, and a liquid crystal high polymer which is formed on the oriented film, subjected to nematic orientation in a liquid crystal state, and becomes a glass state at a temperature of a liquid crystal transition point or below. In this regard, as for the liquid crystal high polymer to be used, it is indispensable to have a satisfactory orientation property by an interfacial effect, and also, to have a glass phase in a lower temperature part than a nematic phase. In such a way, this phase difference plate is suitable for an optical element for a liquid crystal display, as well, and especially, suitable for a color compensation phase difference plate for obviating the coloring of an STN liquid crystal display, a black-and-white display of a high quality can be executed, and also, the manufacturing cost is low and the productivity becomes high.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A) 平3-291601

⑬ Int. Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)12月20日

G 02 B 5/30
C 09 K 19/38
G 02 F 1/13

5 0 5

7724-2K
6742-4H
8806-2K※

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 14 頁)

⑮ 発明の名称 位相差板

⑯ 特 願 平2-93170

⑰ 出 願 平2(1990)4月10日

⑱ 発 明 者 飯 田 重 樹 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内
 ⑱ 発 明 者 豊 岡 武 裕 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内
 ⑱ 発 明 者 伊 藤 宏 之 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内
 ⑱ 発 明 者 滝 口 康 之 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑰ 出 願 人 日本石油株式会社 東京都港区西新橋1丁目3番12号
 ⑰ 出 願 人 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 ⑱ 代 理 人 弁理士 斉藤 武彦 外2名

最終頁に続く

明 細 書

1. [発 明 の 名 称]

位相差板

2. [特 許 請 求 の 範 囲]

(1) 透光性基板と該基板上に形成された配向膜と、該配向膜上に形成された、液晶状態でネマチック配向し、液晶転移点以下ではガラス状態となる液晶性高分子より成る膜から構成される位相差板。

(2) 液晶性高分子を配向膜上で該液晶性高分子のガラス転移点以上の温度で熱処理したのち、該液晶性高分子のガラス転移点以下の温度に冷却してネマチック構造を固定化した膜を使用してなる位相差板。

(3) 液晶性高分子が実質的にオルソ置換芳香族単位を含むポリエステルから成ることを特徴とする請求項第1項または第2項記載の位相差板。

3. [発 明 の 詳 細 な 説 明]

(産 業 上 の 利 用 分 野)

本発明は1/2波長板、1/4波長板あるいは液晶表示素子用補償板などに用いられる光学的位相差板に関する。

(従 来 の 技 術 お よ び 発 明 が 解 決 し よ う と す る 課 題)

近年、光学分野および光エレクトロニクス分野などにおいては光の位相を制御する位相差板は重要な光学素子の一つとなっており、特に液晶ディスプレイ(LCD)の分野においては、表示品位を向上させるために位相差板は必須の光学素子となつてゐる。なかでもSTN液晶ディスプレイはマルチプレックス駆動ドットマトリクス方式で大画面表示が可能で、従来のツイステッドネマチック(TN)型液晶ディスプレイに比べてコントラストが高くまた視野角が広いなどの特徴があるため、パーソナルコンピューター、ワードプロセッサー、各種データターミナルなど大画面表

示を必要とする液晶ディスプレイの分野で広く用いられている。しかしながらSTN方式は、その原理から白黒モードで表示することができず、たとえば電圧無印加時には緑から黄赤色で、電圧印加時は青色になるといった着色モードになることを避けられない。この着色モードによる表示は使用する側から好まれないばかりでなく、カラー化に対応できないという重大な欠点を有する。この欠点を解消するために種々の工夫がなされている。代表的な方法として1軸または2軸延伸したポリカーボネートあるいはポリビニルアルコールなどの高分子フィルムから成る位相差フィルムを用いて、光がLCDを透過したときに生じる位相差を補償して白黒表示を実現する方法がある。しかしながらこのSTN-LCD用位相差フィルムを製造するためには、大面積にわたって高度に均一なリターデーション(複屈折×膜厚)の値を有するフィルムの製造が必要で、工業的に

- 3 -

液晶転移点以下の温度ではガラス状態となる液晶性高分子よりなる膜から構成される位相差板に関する。さらに本発明は、液晶性高分子が実質的にオルソ置換芳香族単位を含むポリエステルからなる位相差板に関し、さらに本発明は液晶性高分子を配向膜上で該液晶性高分子のガラス転移点以上の温度で熱処理したのち、該液晶性高分子のガラス転移点以下の温度に冷却してネマチック構造を固定化した膜を使用してなる位相差板に関する。

以下に本発明について詳しく説明する。

本発明の位相差板は、均一でモノドメインなネマチック配向性を示しかつその配向状態を容易に固定化できる液晶性高分子を配向膜上で熱処理し、均一、モノドメインなネマチック構造を形成させたのち冷却することによつて、液晶状態における配向を損なうことなく固定化して製造されるものである。

- 5 -

きわめて困難であり、歩留まりが悪く、高価なものとなつてしまう。また1/2波長板、1/4波長板などの光学素子においても、その位相差を正確に制御することは困難でコスト高のものになつてしまう。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは従来の位相差板が有する上記問題点を克服するために、均一なモノドメイン構造を有するネマチック配向の固定化された高分子液晶フィルムに着目し、鋭意検討した結果ついに本発明に到達した。

本発明は、上記の問題点を解決した光学的位相差板、特に配向固定化された高分子液晶フィルムを用いてなる液晶表示素子用色補償板に好適な位相差板を提供するものである。

本発明は、透光性基板と該基板上に形成された配向膜と、該配向膜上に形成され、液晶状態でネマチック配向をし、

- 4 -

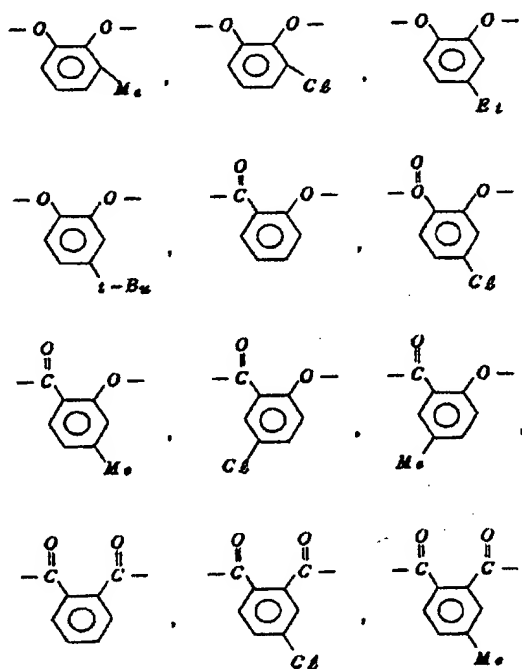
本発明で用いられる液晶性高分子は均一でモノドメインなネマチック配向性を示しかつその配向状態を容易に固定化できるものであり、以下のような性質を有することが必須である。ネマチック配向の安定した固定化を行うためには、液晶の相系列でみた場合、ネマチック相より低温部に結晶相を持たないことが重要である。これらの相が存在する場合固定化のために冷却するとき必然的にこれらの相を透過することになり、結果的に一度得られたネマチック配向が破壊されてしまう。したがつてこの目的のために用いられる液晶性高分子は、界面効果による良好な配向性を有することとともに、ネマチック相より低温部にガラス相を有することが必須である。

用いられる液晶性高分子の種類としては、液晶状態でネマチック配向し、液晶転移点以下ではガラス状態となるものはすべて使用できる。例えばポリエステル、ポリアミド、

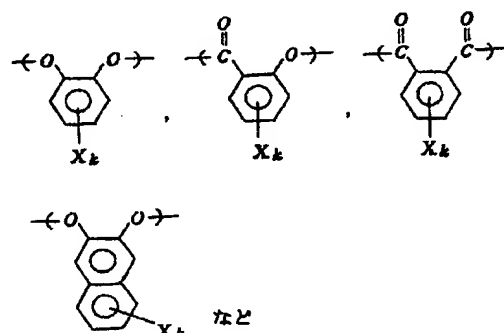
- 6 -

ポリカーボネート、ポリエステルイミドなどの主鎖型液晶ポリマー、あるいはポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリマロネート、ポリシロキサンなどの側鎖型液晶ポリマーなどを例示することができる。なかでも合成の容易さ、配向性、ガラス転移点などからポリエステルが好ましい。用いられるポリエステルとしてはオルソ置換芳香族単位を構成成分として含むポリマーが最も好ましいが、オルソ置換芳香族単位の代わりにかさ高い置換基を有する芳香族、あるいはフッ素または含フッ素置換基を有する芳香族などを構成成分として含むポリマーもまた好ましく使用することができる。なお、本発明で言うオルソ置換芳香族単位とは、主鎖をなす結合を互いにオルソ位とする構造単位を意味し、具体的には次に示すようなカテコール単位、サリチル酸単位、フタル酸単位およびこれらの基のベンゼン環に置換基を有するものなどをあげることができる。

-7-

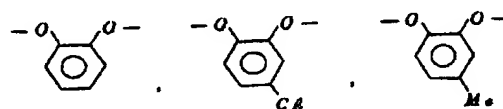


-9-

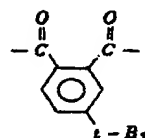


(Xは水素、Cl、Br等のハロゲン、炭素数が1から4のアルキル基もしくはアルコキシ基またはフェニル基を示す。またkは0~2である。)

これらのなかでも特に好ましい例として次のようなものを例示することができる。



-8-

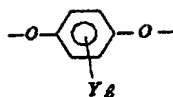


(Me:メチル基, Et:エチル基, Bu:ブチル基)

本発明で好ましく用いられるポリエステルとしては、
(a) ジオール類より誘導される構造単位(以下、ジオール成分という)およびジカルボン酸類より誘導される構造単位(以下、ジカルボン酸成分という)および/または(b) 一つの単位中にカルボン酸と水酸基を同時に含むオキシカルボン酸類より誘導される構造単位(以下、オキシカルボン酸成分という)を構成成分として含み、好ましくはさらに前記オルソ置換芳香族単位を含むポリマーが例示できる。

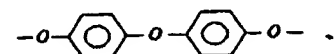
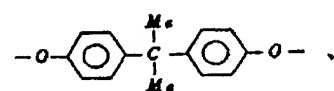
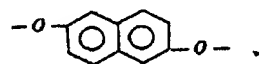
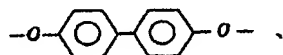
これらのうち、ジオール成分としては次のような芳香族および脂肪族のジオールを挙げることができる。

-10-

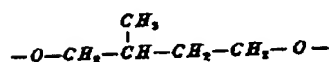


(Yは水素、Cl、Br等のハロゲン、炭素数1から4のアルキル基もしくはアルコキシまたはフェニル基を示す。

δは0~2である。)

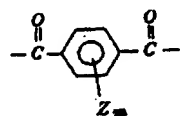


-11-

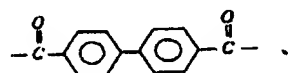


などが好ましく用いられる。

またジカルボン酸成分としては次のようなものを例示することができる。

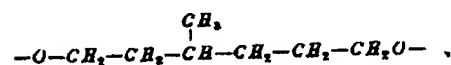
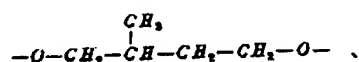


(Zは水素、Cl、Br等のハロゲン、炭素数1から4のアルキル基もしくはアルコキシまたはフェニル基を示す。mは0~2である。)

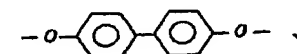
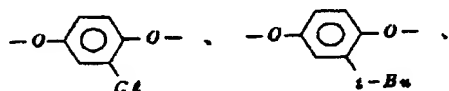
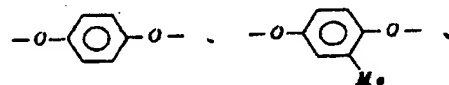


-13-

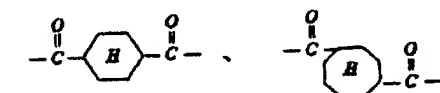
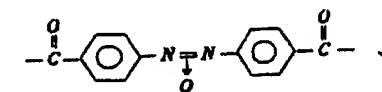
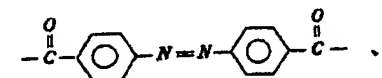
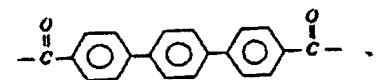
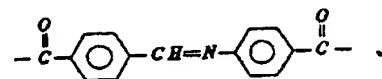
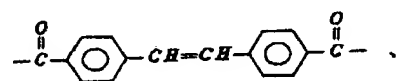
(nは2から12の整数を表わす)



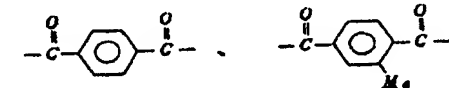
なかでも



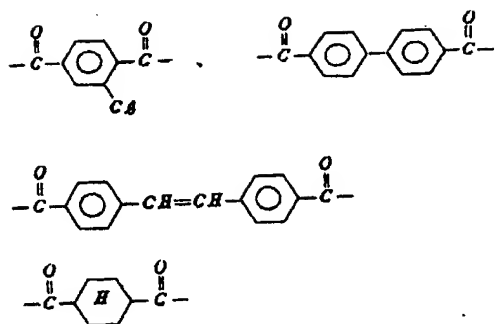
-12-



なかでも、

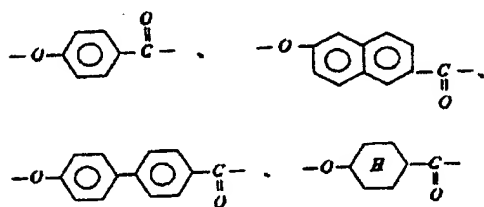


-14-



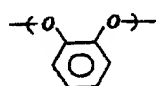
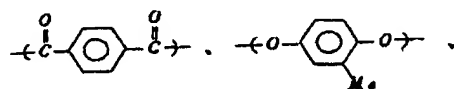
などが好ましい。

オキシカルボン酸成分としては、具体的には次のような単位を例示することができる。

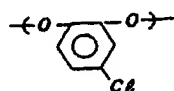
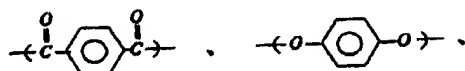


-15-

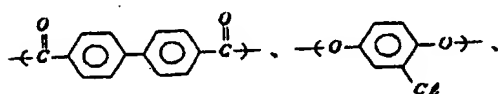
の構造単位から構成されるポリマー、



の構造単位から構成されるポリマー、

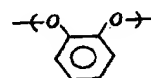
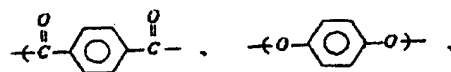


の構造単位から構成されるポリマー、

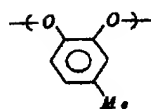


-17-

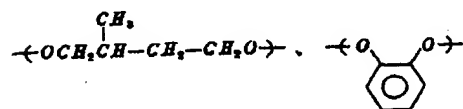
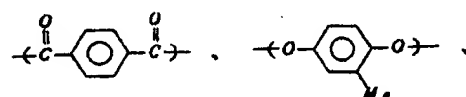
ジカルボン酸とジオールのモル比は、一般のポリエステルと同様、大略1:1である(オキシカルボン酸を用いている場合は、カルボン酸基と水酸基の割合)。またポリエステル中に占めるオルソ置換芳香族単位の割合は通常5モル%から40モル%の範囲が好ましく、さらに好ましくは10モル%から30モル%の範囲である。5モル%より少ない場合は、ネマチック相の下に結晶相が現れる傾向があり好ましくない。また40モル%より多い場合は、ポリマーが液晶性を示さなくなり好ましくない。代表的なポリエステルとしては次のようなポリマーを例示することができる。



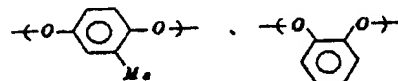
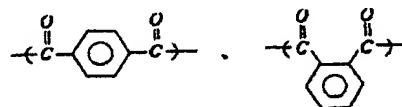
-16-



の構造単位から構成されるポリマー、

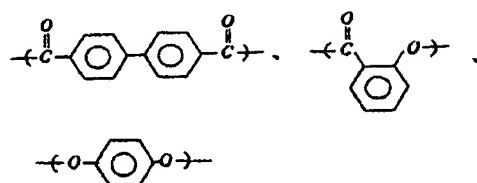


の構造単位から構成されるポリマー、

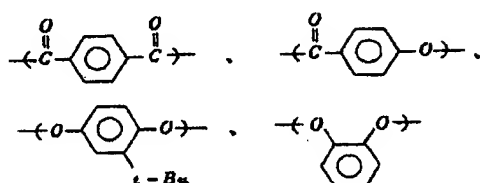


-18-

の構造単位から構成されるポリマー、



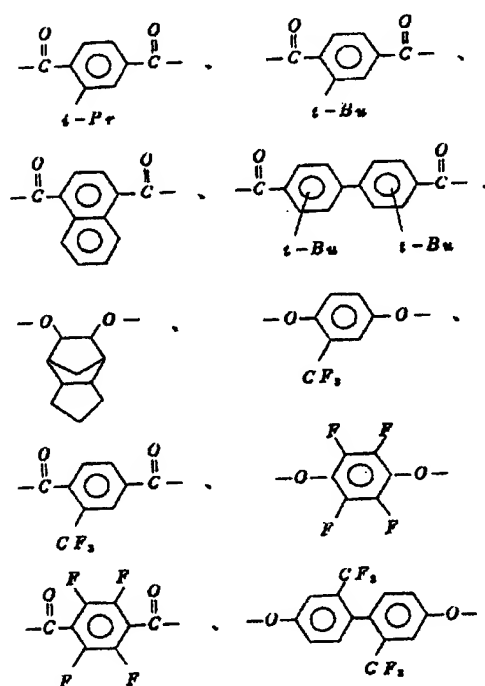
の構造単位から構成されるポリマー、



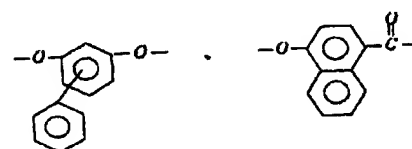
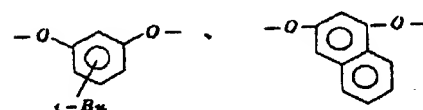
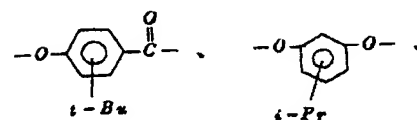
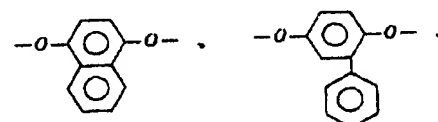
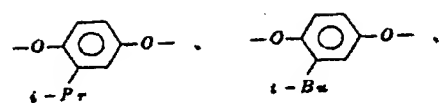
の構造単位から構成されるポリマー、

オルソ置換芳香族単位に変えて次に示すようなかさ高い置換基を含む芳香族単位、あるいはフッ素または含フッ素置換基を含む芳香族単位を構成成分とするポリマーもまた好ましく用いられる。

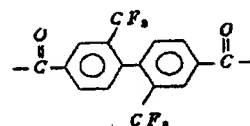
-19-



-21-



-20-



(Pr; プロピル基)

ポリエステル中に占める前記かさ高い置換基を含む芳香族単位あるいはフッ素または含フッ素置換基を含む芳香族単位の割合は、通常 5～40 モル%である。

これらのポリエステルの分子量は、各種溶媒中たとえばフェノール/テトラクロロエタン(60/40 (重量比))混合溶媒中、30℃で測定した対数粘度が0.05から3.0、が好ましく、さらに好ましくは0.07から2.0の範囲である。対数粘度が0.05より小さい場合、得られた高分子液晶の強度が弱くなり好ましくない。また3.0より大きい場合、液晶形成時の粘性が高すぎて、配向性の低下や配向に要する時間の増加など問題点が生じる。またこれらポリエ

-22-

ステルのガラス転移点も重要であり、配向固定化した後の配向の安定性に影響を及ぼす。用途にもよるが、一般的には室温付近で使用すると考えれば、ガラス転移点が30℃以上であることが望ましく、特に50℃以上であることが望ましい。ガラス転移点が30℃より低い場合、室温付近で使用すると一度固定化した液晶構造が変化する場合があり、液晶構造に由来する機能が低下してしまい好ましくない。

これらポリエステル合成法は特に制限されるものではなく、当該分野で公知の重合法、例えば溶融重合法あるいは対応するジカルボン酸の酸クロライドを用いる酸クロライド法で合成される。溶融重合法で合成する場合、例えば対応するジカルボン酸と対応するジオールのアセチル化物を、高温、高真空中で重合させることによつて製造でき、分子量は重合時間のコントロールあるいは仕込組成のコン

-23-

とができる。また配向膜としてはラビング処理したポリイミドフィルムが好適に用いられるが、二酸化珪素の斜め蒸着膜、ポリビニルアルコールのラビング処理膜など当該分野で公知の配向膜ももちろん用いることができる。この透光性基板上に形成された配向膜上に高分子液晶膜を形成して本発明の位相差板が製造される。

まず本発明の液晶性高分子を所定の溶媒に所定濃度で溶解し溶液を調製する。この際の溶媒はポリマーの種類によつて異なるが、通常はクロロホルム、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、オルソジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、これらとフェノールとの混合溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどを用いることができる。溶液の濃度はポリマーの粘性によつて大きく異なるが、通常は5から50%の範囲で使用さ

-25-

トロールによつて容易に行える。重合反応を促進させるためには、従来から公知の酢酸ナトリウムなどの金属塩を使用することもできる。また溶液重合法を用いる場合は、所定量のジカルボン酸ジクロライドとジオールとを溶媒に溶解し、ピリジンなどの酸受容体の存在下に加熱することにより、容易に目的のポリエステルを得ることができる。

本発明の位相差板は基本的に透光性基板、透光性基板上に形成された配向膜および配向膜上に形成された液晶性高分子膜の三層構造よりなる。透光性基板としてはガラス、透光性プラスチックフィルム、プラスチックシートなどを用いることができる。これらのうちプラスチック基板については光学的に等方性であることが好ましく、たとえばポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリフエニレンサルファイド、ポリオレフィンあるいはエポキシ樹脂などを用いるこ

-24-

れ、好ましくは10から30%の範囲である。この溶液を次ぎに配向処理した透光性ガラス板上、プラスチック板上あるいはプラスチックフィルム上に塗布する。配向処理の方法は特に制限されるものではないが、液晶分子を界面と平行に配向させるものであればよく、例えば基板上にポリイミドを塗布し、ラビング処理したポリイミドラビング処理ガラスあるいはフィルムなどが好適に用いられる。塗布の方法としては、スピンコート法、ロールコート法、プリント法、浸漬引き上げ法などを採用できる。塗布後溶媒を乾燥により除去し、所定温度で所定時間熱処理してモノドメインなネマチック配向を完成させる。界面効果による配向を助ける意味でポリマーの粘性は低いほうが良く、したがつて温度は高いほうが好ましいが、あまり温度が高いとコストの増大と作業性の悪化を招き好ましくない。またポリマーの種類によつては、ネマチック相より高温部に等方

-26-

相を有するので、この温度域で熱処理しても配向は得られない。以上のようにそのポリマーの特性にしたがい、ガラス転移点以上で等方相への転移点以下の温度で熱処理することが好ましく、一般的には50℃から300℃の範囲が好適で、特に100℃から250℃の範囲が好適である。配向膜上で液晶状態において十分な配向を得るために必要な時間は、ポリマーの組成、分子量によつて異なり一概にはいえないが、10秒から60分の範囲が好ましく、特に30秒から30分の範囲が好ましい。10秒より短い場合は配向が不十分となり、また60分より長い場合は生産性が低下し好ましくない。

またポリマーを溶融状態で、配向処理した基板上に塗布したのち熱処理をすることによつても、同様の配向状態を得ることができる。本発明の液晶性高分子を用いてこれらの処理を行うことによつて、まず液晶状態で配向膜上全面

-27-

本発明の特徴の一つは、上記のようにフィルムの片面のみを配向膜と接触させて配向制御し、他の面はフリーの状態、例えば空気相と接触させた状態で高度な配向制御とその固定化ができることである。一般に液晶の配向制御は両界面を配向膜と接触させて行うのが普通であり、片面が空気相のときは空気界面の分子配向は一様でなくその影響により、膜厚方向の全領域における均一な配向は得られない。本発明の場合、片面のみの制御によりモノドメインのネマチック配向ができ、さらにそれを固定化できるという大きな特徴を有する。

このようにして得られた位相差板は、そのまま使用しても良いし、表面保護のために透明プラスチックの保護層を設けてもよい。また偏光板などの他の光学素子と組み合わせた形で使用してもよい。以上のように本発明の方法によつて製造された位相差板は、1/2波長板、1/4波長

-28-

にわたつて均一なネマチック配向を得ることができる。こうして得られた配向状態を、次に該液晶性高分子のガラス転移点以下の温度に冷却することによつて、配向を全く損なわずに固定化できる。一般的に液晶相より低温部に結晶相を持っているポリマーを用いた場合、液晶状態における配向は冷却することによつて壊れてしまう。本発明の方法によれば、液晶相の下にガラス相を有するポリマー系を使用するためにそのような現象が生ずることなく、完全にネマチック配向を固定化できる。冷却速度は特に制限はなく、加熱雰囲気中からガラス転移点以下の雰囲気中に出すだけで固定化される。また生産の効率を高めるために、空冷、水冷などの強制冷却を行つても良い。固定化後の膜厚は100 μ mまでの範囲が好ましく、特に50 μ mまでの範囲が好ましい。膜厚が100 μ mを超えると配向膜の効果が弱くなり、均一な配向が得られにくくなる。

-28-

板などの光学素子に好適であり、また液晶ディスプレイ用光学素子として好適である。特にSTN液晶ディスプレイの着色を解消するための色補償用位相差板として好適であり、高品位な白黒表示を可能にするばかりでなく、製造コストが安く生産性が高いため、きわめて工業的な価値の大きなものである。

(実施例)

以下に実施例を述べるが、本発明はこれらに制限されるものではない。なお実施例で用いた各分析法は以下の通りである。

(1) ポリマーの組成の決定

ポリマーを重水素化クロロホルムまたは重水素化トリフルオロ酢酸に溶解し、400MHzの ^1H-NMR （日本電子製JNM-GX400）で測定し決定した。

(2) 対数粘度の測定

-30-

ウペローデ型粘度計を用い、フェノール/テトラクロロエタン(60/40重量比)混合溶液中、30℃で測定した。

(3) DSCの測定

DuPont 990 Thermal Analyserを用いて測定した。

(4) 光学顕微鏡観察

オリンパス光学(株)製BH2偏光顕微鏡を用いて観察した。

実施例 1.

テレフタル酸50 mmol、メチルヒドロキノンジアセテート25 mmol、カテコールジアセテート25 mmolおよび酢酸ナトリウム100 mgを用いて窒素雰囲気下で、100℃で30分、130℃で30分、150℃で1時間、200℃で1時間、250℃で1時間と階段状に昇温しながら重

-31-

なつてこのフィルムのリターデーション($\Delta n \cdot d$, Δn は複屈折をまた d は膜厚をしめす)を測定したところ、0.25 μm (630 nmの値)の値が得られ、ネマチック構造が固定化されていることがわかった。($\Delta n = 0.227 \mu m$)

実施例 2.

実施例1のポリマーを用いて、5 cm × 10 cmの大きさを厚さが0.1 cmのラビング処理したポリイミド層を有するガラス板上に、スクリーン印刷機を用いてキャストしたのち乾燥し、実施例1と同様の条件下に熱処理と固定化を行い厚さが2.6 μm のネマチック構造を固定化した位相差フィルムを作製した。こうして作製した位相差板を、第1図に示す配置にしたがい1/200デューティー駆動のSTN液晶セルの上面に積層し、さらにその上に偏光板を貼付けて反射型セルを作製した。この際の上下偏光板の方向、上

-33-

合を行つた。次に窒素ガスを流しながら250℃で2時間重合を続け、さらに減圧下に同じ温度で1時間重合を行つた。次に得られたポリマーをテトラクロロエタンに溶解し伊通したのち、メタノールで再沈殿を行つて、表1に示す性状を有する精製ポリマー9.0 gを得た。

このポリマーを用いて濃度15 wt%のテトラクロロエタン溶液を調製し、片面にラビング処理したポリイミドの配向度を有する12 cm × 12 cmのガラス板上(EGC社製)に、スピンコート法で塗布したのち乾燥した。

次にこの試料を空気恒温槽中で200℃で10分間熱処理したのち、恒温槽より取り出して放冷固定化した。得られたガラス上のフィルムは、膜厚が1.1 μm の完全透明で平滑なフィルムであつた。このフィルムの配向状態を偏光顕微鏡のクロスニコル下で観察したところ、全領域にわたつて欠陥がまつたくみられなかつた。次に偏光解析をおこ

-32-

下電極基板のラビング方向、ネマチックフィルム(位相差フィルム)の分子の配向方向は第2図に示すとおりで、液晶セル中での液晶分子のねじれ角は240°、上下偏光板の偏光軸のなす角度は60°、上電極基板のラビング方向とネマチックフィルムにおける分子の配向方向とのなす角度は90°、下偏光板の偏光軸と下電極基板のラビング方向とのなす角度は約45°である。この液晶セルの表示色はほぼ完全な白黒表示が実現できた。

実施例 3~11.

テレフタル酸ジクロライド60 mmol、メチルヒドロキノン25 mmol、カテコール25 mmol、1,6-ヘキサジオール10 mmolおよびピリジン30 mlを250 mlのオルソジクロロベンゼン中に溶解した溶液を、窒素気流下、70℃で3時間重合した。次に反応液を伊通したのちメタノールに投入してポリマーを沈殿させ、伊通後減圧乾燥し

-34-

て表1に示す性状を有するポリエステルを合成した。収量は11.0gであつた。

ここで示した酸クロライド法および実施例1で示した溶融重合法を用いて、表1に示す各種のポリエステルを合成した。これらのポリマーを用い、表2に示す条件下にガラス上またはプラスチックフィルム上にネマチック構造を固定化した位相差板を作製し、実施例2と同様にして色補償効果を調べた。その結果いずれの場合も白黒表示が得られ、本発明の位相差板の効果が明らかになった。

実施例 12.

実施例3で合成したポリマーを用い、実施例2と同様の方法でそれぞれリターデーションの値が $0.35\mu\text{m}$ の2枚の位相差板を作製した。この2枚の位相差板を用いて、第3図に示す配置にしたがい1/200デューティー駆動のSTN液晶セルの上面および下面に1枚ずつ積層し透過型

セルを作製した。この際の上下偏光板の方向、上下電極基板のラビング方向、2枚の位相差板の分子の配向方向は第4図に示したように設定した。液晶セル中の液晶分子のねじれ角は 240° 、上下偏光板の偏光軸のなす角度は 70° 、上電極基板のラビング方向と上位相差フィルムにおける分子の配向方向とのなす角度は 80° 、下電極基板のラビング方向と下位相差フィルムにおける分子の配向方向とのなす角度は 100° 、上偏光板の偏光軸と上位相差フィルムの分子の配向方向とのなす角度は約 60° 、下偏光板の偏光軸と下位相差フィルムの分子の配向方向とのなす角度は約 30° である。この透過型液晶セルの表示色はほぼ完全な白黒表示であつた。

比較例 1.

テレフタル酸ジクロライド60mmol、メチルヒドロキノン40mmol、1,6-ヘキサジオール20mmol、

およびピリジン30mlを250mlのオルソジクロロベンゼン中に溶解した溶液を、窒素気流下、 70°C で2.5時間重合した。次に反応液を伊通したのちメタノールに投入してポリマーを沈澱させ、伊通後減圧乾燥して表1に示す性状を有するポリエステルを得た。このポリエステルを用いて20wt%テトラクロロエタン溶液を調製し、実施例1と同様にして配向固定化を試みた。しかしながら得られたフィルムは透明性のない白濁したフィルムであり、偏光顕微鏡で調べた結果、一部にネマチック配向は残っているものの、大部分は配向の乱れたもので位相差フィルムとして用いることはできなかった。

表 1

実施例	ポリマー組成 (mol%)	対数粘度	ガラス転移点 (°C)	相系列
1	TPA:MHQ:CT=49:25:26	0.13	100	I→N→g
3	TPA:MHQ:CT:1,6-HD=49:21:21:9	0.17	94	I→N→g
4	TPA:CHQ:CT=49:25:26	0.14	70	I→N→g
5	TPA:NDA:MHQ:CT=25:25:35:15	0.21	66	I→N→g
6	BPDA:HQ:CCT=49:34:17	0.15	82	I→N→g
7	TPA:ε-BHQ:CT=49:25:26	0.09	100	I→N→g
8	TPA:PA:MHQ:HQ=24:24:25:27	0.18	70	I→N→g
9	TPA:SA:MHQ:HQ=38:24:25:13	0.11	108	I→N→g
10	BPDA:ε-BHQ:1,4-BD=50:24:26	0.20	64	I→N→g
11	FBPDA:FTPA:CHQ=20:31:49	0.28	94	I→N→g
比較例1	TPA:MHQ:1,6-HD=48:35:17	0.20	89 ^{*1)}	I→N→K

-38-

TPA; テレフタル酸単位

NDA; 2,6-ナフタレンジカルボン酸単位

BPDA; 4,4'-ビフェニルジカルボン酸単位

PA; フタル酸単位 SA; サリチル酸単位

MHQ; メチルヒドロキノン単位

CHQ; クロロヒドロキノン単位

HQ; ヒドロキノン単位

ε-BHQ; ε-ブチルヒドロキノン単位

CT; カテコール単位

CCT; 3-クロロカテコール単位

1,6-HD; 1,6-ヘキサンジオール単位

MBD; 2-メチル-1,4-ブタンジオール単位

1,4-BD; 1,4-ブタンジオール単位

FBPDA; 2,2'-ビストリフルオロメチル-4,4'-
-ビフェニルジカルボン酸単位

FTPA; トリフルオロメチルテレフタル酸

I; 等方相 N; ネマチック相

g; ガラス相 K; 結晶相

*1) ガラス転移点でなく結晶化温度を示す

-39-

-11-

-40-

表 2

実施例	透光性基板	熱処理条件 ℃ 分	複屈折×膜厚(μm)	色補償効果
3	ポリエーテルスルホンフィルム	150×30	0.58	◎*
4	ガラス板	240×20	0.59	◎
5	ガラス板	230×15	0.58	◎
6	ガラス板	200×20	0.58	◎
7	ポリエチレンテレフタレートフィルム	140×5	0.59	◎
8	ガラス板	180×5	0.58	◎
9	ガラス板	200×1	0.58	◎
10	ガラス板	120×3	0.57	◎
11	ガラス板	180×10	0.58	◎

*) ◎; ほぼ完全な白黒表示を実現できた。

-41-

(発明の効果)

本発明の位相差板は製造が容易で各種光学素子として用いることができ、特に液晶ディスプレイ用位相差板として好適に用いることができる。なかでもSTN液晶ディスプレイの欠点である着色表示を白黒表示に変換でき、きわめて工業的価値が大きい。

4. [図面の簡単な説明]

第1図および第3図は本発明の実施例で用いた液晶セルの断面図を示す。ただし各層を貼合わせるために用いた粘着剤の層は省略してある。

第2図および第4図は本発明の実施例で用いた液晶セルを構成する材料の各軸の相互の関係を示す。

- 1: 上偏光板
- 2: 位相差板
- 3: 液晶セル

4: 下偏光板

5: 上偏光板の透過軸方向

6: 下偏光板(反射板付)の透過軸方向

7: 上電極基板のラビング方向

8: 下電極基板のラビング方向

9: 位相差フィルム分子長軸方向

10: 表示セル液晶分子のねじれ角と方向

11: 上下偏光板の透過軸のなす方向

12: 7と9のなす角度

13: 6と8のなす角度

14: 上偏光板

15: 下偏光板

16: 上電極基板のラビング方向

17: 下電極基板のラビング方向

18: 上位相差フィルム分子長軸方向

-42-

-43-

19: 下位相差フィルム分子長軸方向

20: 表示セル液晶分子のねじれ角と方向

21: 14と15のなす角度

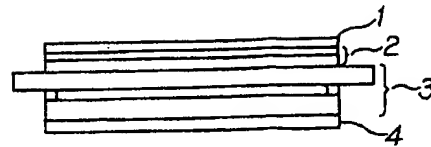
22: 16と18のなす角度

23: 17と19のなす角度

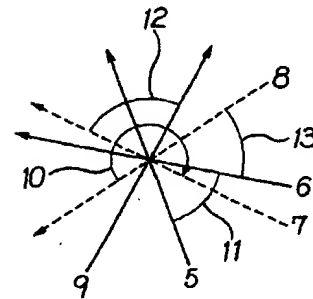
24: 14と18のなす角度

25: 15と19のなす角度

第 1 図



第 2 図



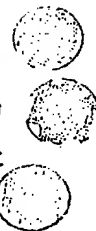
特許出願人 日本石油株式会社

株式会社 リコー

代理人 弁理士 齊藤武彦

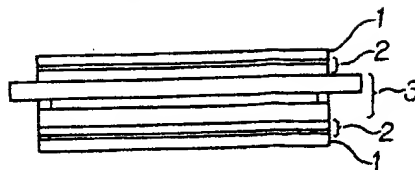
弁理士 川瀬良治

弁理士 水野昭宣

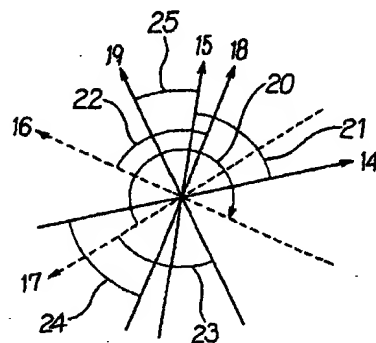


-44-

第 3 図



第 4 図



-13-

第1頁の続き

⑥Int. Cl.⁵

G 02 F 1/133
1/1335

識別記号

5 0 0
5 1 0

庁内整理番号

8806-2K
7724-2K

⑦発 明 者 金 本
⑦発 明 者 飯 村

明 彦
治 雄

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内